

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302115

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl. C08J 5/18
C08K 3/00
C08L 77/10
C08L 77/10
H01M 6/18
H01M 10/40

(21)Application number : 08-119293

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1996

(72)Inventor : IWASAKI KATSUHIKO
TERAHARA ATSUSHI
ISOBE MICHIIHISA

(54) COMPOSITE MEMBRANE OF POLYMER ELECTROLYTE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a composite membrane of a polymer electrolyte providing an electric cell safely acting at high temperature.

SOLUTION: This composite membrane of a polymer electrolyte comprises a porous membrane composed of a para-oriented aromatic polyamide and the polymer electrolyte packed in cells of the porous membrane and the method for producing the composite membrane of the polymer electrolyte has the following steps (a) to (d): (a) a step for forming a filmy material from a solution of 1-10wt.% para-oriented aromatic polyamide having 1.0-2.5dl/g intrinsic viscosity and 1-10wt.% alkali metal or alkaline earth metal chloride in a polar amide-based or urea-based solvent; (b) a step for depositing the para-oriented aromatic polyamide by keeping the filmy material at a temperature of $\geq 20^{\circ}\text{C}$ or $\leq -10^{\circ}\text{C}$; (c) a step for dipping the filmy material obtained by the step (b) into an aqueous solution or an alcoholic solution, eluting the alkali metal or alkaline earth metal chloride and further drying the resultant filmy material to form a porous membrane; and (d) a step for packing the polymer electrolyte in cells of the obtained porous membrane to obtain the objective composite membrane of a polymer electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302115

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F G		C 0 8 J 5/18	C F G
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 77/10	K K Q		C 0 8 L 77/10	K K Q
	L Q V			L Q V
H 0 1 M 6/18			H 0 1 M 6/18	E

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-119293

(22) 出願日 平成8年(1996)5月14日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 岩崎 克彦

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 寺原 淳

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 磯部 通久

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高分子電解質複合膜及びその製造方法

(57) 【要約】

る工程。

【課題】 高温時においても安全に作動し得る電池を与える高分子電解質膜を提供するものである。

【解決手段】 パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜、及び下記の (a) ~ (d) の工程を有する、該高分子電解質複合膜の製造方法。

(a) 極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が 1.0 ~ 2.5 dl/g であるパラ配向芳香族ポリアミドを 1 ~ 10 重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を 1 ~ 10 重量% を含む溶液から膜状物を形成する工程。

(b) 該膜状物を 20℃以上または -10℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

(c) 工程 (b) で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。

(d) 高分子電解質を充填して高分子電解質複合膜を得

【特許請求の範囲】

【請求項 1】パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなることを特徴とする高分子電解質複合膜。

【請求項 2】高分子電解質が、平均重合度 3～200 のアルキレンオキシドの単独重合体および／または共重合体構造を主鎖および／または側鎖に有する高分子とアルカリ金属塩とからなることを特徴とする請求項 1 記載の高分子電解質複合膜。

【請求項 3】アルキレンオキシドがエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドであることを特徴とする請求項 2 記載の高分子電解質複合膜。

【請求項 4】実質的に有機溶剤を含まない高分子電解質からなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の高分子電解質複合膜。

【請求項 5】パラ配向芳香族ポリアミドが、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（4, 4'-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン-2, 6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロ-パラフェニレンテレフタルアミド）、又はパラフェニレンジアミン/2, 6-ジクロロパラフェニレンジアミン/テレフタル酸ジクロライドからなる共重合体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の高分子電解質複合膜。

【請求項 6】下記の（a）～（d）の工程を有することを特徴とする、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜の製造方法。

（a）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が 1.0～2.5 dl/g であるパラ配向芳香族ポリアミドを 1～10 重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を 1～10 重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（b）該膜状物を 20℃以上または-10℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

（c）工程（b）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。

（d）高分子電解質を充填して高分子電解質複合膜を得る工程。

【請求項 7】下記の（e）～（h）の工程を有することを特徴とする、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜の製造方法。

（e）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が 1.0～2.5 dl/g であるパラ配向芳香族

ポリアミドを 1～10 重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を 1～10 重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（f）該膜状物を、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を 0～70 重量%含有する凝固液に浸漬して、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

（g）工程（f）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。

（h）高分子電解質を充填して高分子電解質複合膜を得る工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質複合膜に関する。高分子電解質複合膜は一次電池、二次電池、エレクトロクロミックデバイス、センサーなど、イオン伝導度が高く、かつ高い機械的強度が要求される分野に広く利用できる。

【0002】

【従来の技術】非水系の電解液を用いるリチウム電池あるいはリチウム二次電池は、その高電圧、高エネルギー密度が得られるといった特性から大いに期待されているが、同時に内在する危険性のために種々の安全策を講じる必要がある。これらの電池は、正・負極間に多孔質膜からなるセパレーターを介在させ、膜の空隙内にリチウム塩を溶解した電解液を含浸した構造が主である。この多孔質セパレーターにポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性樹脂膜を用いると、例えば、局所内部短絡による電池の温度上昇にはセパレーターの軟化と孔の閉塞によるシャットダウン機構によりそれ以上の温度上昇を防止することができ、安全策の一つとなることが特開昭 60-23954 号公報に記載されている。しかし、熱可塑性のセパレーターを用いた電解質膜にあっては、局所内部短絡による電池の温度上昇にはセパレーターのシャットダウン機構により温度上昇を防止できても、例えば、外部から加熱し続けられた場合には、セパレーターの軟化と孔の閉塞のみに留まらず、セパレーターの流動・破断へと進行して正・負極の大面积での直接接触を起こし急激な温度上昇を招く。

【0003】特開平 7-335228 号公報には、イオン伝導性を付与したアラミドフィルムよりなる耐熱性のセパレーターを用いることで上記の問題点の解決を図っている。しかし、該公報に記載の電解質中あるいは一般的によく用いられているリチウム二次電池中には非水系電解液中に有機溶剤が含まれているため、実質的にそれらの溶剤の沸点以上では溶剤がガス化するため電池としての使用が不可能となるといった問題点がある。

【0004】特開平 2-291607 号公報にはこの問題を解決するために、有機溶剤の代わりに、イオン伝導性

高分子をポリオレフィン多孔質セパレーターに充填した電解質膜が開示されている。しかし、この有機溶剤を用いない電解質であってもセパレーターに熱可塑性の材料を用いるため、前述したように外部からの加熱等によりセパレーターの流動・破断が起こると正・負極間の面積での直接接触を起こし、電池としての使用が不可能になる恐れがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状下、本発明の目的は、高温時においても安全に作動し得る電池と与える高分子電解質膜を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】このような事情をみて、本発明者らは鋭意研究の結果本発明に到達した。即ち本発明は、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜にかかるものである。

【0007】また、本発明は、下記の(a)～(d)の工程を有する、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜の製造方法にかかるものである。

(a) 極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が1.0～2.5dl/gであるパラ配向芳香族ポリアミドを1～10重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を1～10重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

(b) 該膜状物を20℃以上または-10℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

(c) 工程(b)で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。

(d) 高分子電解質を充填して高分子電解質複合膜を得る工程。

【0008】さらに、本発明は、下記の(e)～(h)の工程を有する、パラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填してなる高分子電解質複合膜の製造方法にかかるものである。

(e) 極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が1.0～2.5dl/gであるパラ配向芳香族ポリアミドを1～10重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を1～10重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

(f) 該膜状物を、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を0～70重量%含有する凝固液に浸漬して、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

(g) 工程(f)で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜

を得る工程。

(h) 高分子電解質を充填して高分子電解質複合膜を得る工程。

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で、パラ配向芳香族ポリアミド(以下、パラアラミドと呼ぶことがある。)とは、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位(例えば、4, 4'-ビフェニレン、1, 5-ナフタレン、2, 6-ナフタレンなどのような反対方向同軸または平行に延びる配向位)で結合される繰り返し単位から実質的になるものであり、高強度、高弾性率等の優れた機械的特性と、融点・ガラス転移点を有さず、熱分解温度が500℃以上に及ぶこともある高耐熱性の高分子である。具体的には、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)、ポリ(パラベンズアミド、ポリ(4, 4'-ベンズアニリドテレフタルアミド)、ポリ(パラフェニレン-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド)、ポリ(パラフェニレン-2, 6-ナフタレンジカルボン酸アミド)、ポリ(2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド)、パラフェニレンジアミン/2, 6-ジクロロパラフェニレンジアミン/テレフタル酸ジクロライドからなる共重合体などのパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。その合成法は、例えば特公昭50-8474号公報記載の方法が公知である。

【0010】本発明で使用するパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の製造方法には特に制限はなく、例えばアミド系溶液に溶解した芳香族ポリアミド溶液を膜状に流延し、次いで固化した後に溶媒を抽出して多孔膜とする方法等である。好ましいパラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜の製造方法としては、パラ配向芳香族ポリアミド溶液を膜状に流延後、20℃以上または-10℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させ、その後に溶媒を抽出する方法、または膜状に流延後すぐに凝固液に浸漬してパラ配向芳香族ポリアミドを析出させ、その後に溶媒を抽出する方法が挙げられる。前者の方法の具体例としては、下記の(a)～(c)の工程から製造する方法が挙げられる。

【0011】(a) 極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が1.0～2.5dl/gであるパラ配向芳香族ポリアミドを1～10重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を1～10重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

(b) 該膜状物を20℃以上または-10℃以下の温度に保持し、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

(c) 工程(b)で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜

を得る工程。

【0012】それぞれの工程をさらに詳しく説明する。工程(a)で使用されるパラアミド溶液は、例えば、以下に記すような操作により好適に製造できる。すなわち、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物を1~10重量%溶解した極性アミド系溶媒又は極性尿素系溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミン1.0モルに対して、パラ配向芳香族ジカルボン酸ハライド0.94~0.99モルを添加して、温度-20℃~50℃で縮合重合して、パラアミド濃度が1~10重量%であるパラアミド溶液を製造する。

【0013】パラアミド溶液中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物の量は、1~10重量%、より好ましくは2~8重量%である。一般には、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物が1重量%未満では、パラアミドの溶解性が不十分であり、10重量%を越えてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物は極性アミド系溶媒又は極性尿素系溶媒に溶解しない。より正確には、パラアミド溶液中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物の量は、パラアミド量(パラアミド中のアミド基)に対して範囲が決められる。即ち、上記塩化物の重合系への添加量は縮合重合で生成するアミド基1.0モル当たり0.5~6.0モルの範囲が好ましく、1.0~4.0モルの範囲がより好ましい。塩化物が0.5モル未満では生成するパラアミドの溶解性が不十分となる。6.0モルを越えると実質的に塩化物の溶媒への溶解量を越えるので好ましくない。

【0014】パラアミド溶液中のパラアミド濃度は1~10重量%、より好ましくは2~8重量%である。パラアミド濃度が1重量%未満では、生産性が著しく低下し工業的に不利となる。パラアミドが10重量%を越えるとパラアミドが析出し安定なパラアミド溶液とならない。

【0015】工程(a)でのパラアミドは、固有粘度(本発明において固有粘度とは、後に定義するものをいう)で表して、1.0~2.5dl/g、好ましくは1.5~2.3dl/gの値を示すパラアミドをいう。固有粘度が1.0dl/g未満では十分なフィルム強度が得られない。固有粘度が2.5dl/gを越えると安定なパラアミド溶液となりにくく、パラアミドが析出しフィルム化が困難となる。

【0016】工程(a)においてパラアミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジアミンを例示すると、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、2-メチルパラフェニレンジアミン、2-クロロパラフェニレンジアミン、2,6-ジクロロパラフェニレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル等を挙げることができる。パラ配向芳香族ジアミンは1種又は

2種を混合して縮合重合に供することができる。

【0017】工程(a)においてパラアミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジカルボン酸ジハライドを例示すると、テレフタル酸クロライド、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸クロライド、2-クロロテレフタル酸クロライド、2,5-ジクロロテレフタル酸クロライド、2-メチルテレフタル酸クロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライド、1,5-ナフタレンジカルボン酸クロライド等を挙げることができる。パラ配向芳香族ジカルボン酸ジハライドは1種又は2種を混合して縮合重合に供することができる。

【0018】工程(a)においてパラアミドの縮合重合は、極性アミド系溶媒又は極性尿素系溶媒において行われる。これらの溶媒の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、又はN,N,N',N'-テトラメチルウレアが挙げられ、特に好ましくはN-メチル-2-ピロリドンであるが、これらに限定されるものではない。

【0019】工程(a)において、パラアミドの溶媒への溶解性を改善する目的で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物が好適に使用される。具体例としては、塩化リチウム又は塩化カルシウムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】上記塩化物の重合系への添加量は上述の如く縮合重合で生成するアミド基1.0モル当たり0.5~6.0モルの範囲が好ましく、1.0~4.0モルの範囲がより好ましい。

【0021】工程(b)では、工程(a)においてパラアミド溶液から膜状に形成した後、凝固する前に、パラアミドを析出させる。その方法としては、20℃以上または-10℃以下の温度にて一定時間保持する(以下、それぞれ高温析出法および低温析出法と呼ぶことがある)。最終的に得られる多孔質膜の空隙率、孔径などの形態因子は、該析出温度および保持時間によっても制御することができる。

【0022】工程(c)では、工程(b)で得られた膜状物より、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を除去する。除去方法には、例えば、膜状物を溶液に浸漬して溶媒と塩化物を溶出させる方法がある。膜状物から溶媒を蒸発で除いた場合には、再度水などの溶液に浸漬して塩化物を溶出させる方法などを採用することもできる。溶媒または塩化物を溶出させるときの溶液としては、水系溶液またはアルコール系溶液が溶媒と塩化物を共に溶解できるので好ましい。水系溶液としては、水を用いてもよい。溶媒と塩化物が除去された膜状物は、ついで乾燥され目的とする多孔質膜が製造される。乾燥方法は特に限定されず、公知の種々の方法を用いることができる。

【0023】好ましいパラ配向芳香族ポリアミド多孔質

膜の製造方法として挙げた、パラ配向芳香族ポリアミド溶液を膜状に流延後、すぐに凝固液に浸漬してパラ配向芳香族ポリアミドを析出させ、その後に溶媒を抽出する方法（以下、凝固液浸漬法と呼ぶことがある。）の具体例としては、下記の（e）～（g）の工程から製造する方法が挙げられる。

【0024】（e）極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒中に、固有粘度が1.0～2.5 dl/gであるパラ配向芳香族ポリアミドを1～10重量%、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を1～10重量%を含む溶液から膜状物を形成する工程。

（f）該膜状物を、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を0～70重量%含有する凝固液に浸漬して、パラ配向芳香族ポリアミドを析出させる工程。

（g）工程（f）で得られた膜状物を水系溶液またはアルコール系溶液に浸漬し、溶媒とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を溶出させ、次いで乾燥させ膜を得る工程。

【0025】工程（f）で使用する凝固液としては、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を1～70%含有する凝固液が好適に用いられる。凝固液中の極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の濃度が1%未満では、溶媒回収工程での負荷が大きすぎて工業的に不利である。高濃度側は特に限定することはないが、濃度が70%を越えると凝固に時間を要し、パラアミドが析出するまで膜状物の形態を保持しておくことが難しくなる。凝固液はパラアミドを溶解しない溶媒で、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒と相溶するものである。好ましくは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物も溶解できる溶媒である。具体的には、水およびメタノールなどのアルコール類が挙げられる。水系溶液またはアルコール系溶液中の極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の種類は特に限定されないが、パラアミド溶液に使用される溶媒を使用する方が、工業的には溶媒回収工程が簡素化されるので好ましい。最終的に得られる多孔質膜の空隙率、孔径などの形態因子は、用いる凝固液の種類および凝固液中の極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒の濃度によっても制御することができる。

【0026】尚、工程（e）は工程（a）と、又工程（g）は工程（c）と同じ工程であり、それぞれ同様な操作が行われる。

【0027】かかる製造方法により得られるパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜においては、パラ配向芳香族ポリアミドからなる径が5 μm以下のフィブリルが不織布状に配置され、かつ層状構造を有し、特に本発明の高分子電解質複合膜に好適に用いられる。

【0028】本発明で使用するパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の膜厚は3～100 μmが好ましい。さらに好ましくは、10～30 μmである。3 μmより薄いと多孔質膜の機械的強度が不足し、100 μm

より厚いと膜の伝導度が低下しそれぞれ好ましくない。

【0029】本発明で使用するパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜の空隙率は20～80%が好ましい。さらに好ましくは30～70%である。20%より低いとイオン伝導相組成の低下により電気抵抗が増加し、80%より高いと多孔質膜の機械的強度が不足しそれぞれ好ましくない。

【0030】また、本発明で使用するパラ配向芳香族ポリアミドからなる多孔質膜を調製する際あるいは調製後に、膜強度を向上させるために二官能あるいは多官能性のイソシアネート等の鎖延長剤を、本発明の目的に反しない範囲内で使用することもできる。

【0031】また、通常の高分子に使用される表面改質剤、安定剤等の添加剤を、本発明の目的に反しない範囲内で使用することもできる。

【0032】本発明の高分子電解質に使用する高分子には、イオン伝導性を有し多孔質膜の空隙内に充填できるものであれば特に制限はなく、通常のリチウム電池等に利用される高分子を広く適用することができる。該高分子には、例えばポリアルキレンオキシド、ポリイミン、ポリエステル、ポリシロキサンおよびそれらの構造を含む誘導体等が挙げられる。好ましくは、ポリアルキレンオキシドあるいはポリアルキレンオキシドの構造を含む誘導体であり、例えばポリアルキレンオキシド、ポリアルキレンオキシドモノメチルエーテル、ポリアルキレンオキシドジメチルエーテル、ポリアルキレンオキシドモノエチルエーテル、ポリアルキレンオキシドジエチルエーテル、（メタ）アクリロイル変性ポリアルキレンオキシド重合体、ポリアルキレンオキシドモノビニルエーテル重合体、ポリアルキレンオキシドグラフトポリホスファゼン等が挙げられる。該ポリアルキレンオキシドあるいはポリアルキレンオキシドの構造を含む誘導体におけるポリアルキレンオキシド部分の平均重合度は3～200が好ましい。さらに好ましくは4～150であり、最も好ましくは4～100である。平均重合度が3より小さいとポリアルキレンオキシドの熱安定性が低下し、平均重合度が200より大きいとイオン伝導度が低下しそれぞれ好ましくない。ポリアルキレンオキシドには、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの単独重合体または共重合体が好適に用いられる。

【0033】本発明で高分子電解質に使用するアルカリ金属塩は、アルカリ電池に使用できるものであれば特に制限はなく、例えば、LiCl、LiNO₃、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、CF₃SO₃Li、LiPF₆、LiI、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、NaClO₄、NaBF₄、NaI、KPF₆等が好適に利用できる。

【0034】本発明の最終目的である高分子電解質複合膜を得る工程（d）又は（h）は、パラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜の空隙中に高分子電解質を充填する方法であれば特に制限はなく、例えば、アルカリ金属塩を溶

解したイオン伝導性高分子溶液にパラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜を浸漬あるいは該溶液を塗布して充填する方法、パラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜にアルカリ金属塩、モノマーおよび／またはマクロマー、重合開始剤および連鎖移動剤を含浸した後、放射線照射あるいは加熱等により重合を開始し複合体とする方法等が適用できる。好ましくは、アルカリ金属塩を溶解したイオン伝導性高分子溶液にパラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜を浸漬あるいは該溶液を塗布して充填する方法である。浸漬あるいは塗布にて充填する場合は、必要に応じて加熱、超音波照射、減圧操作、加圧操作、ローラープレス操作、揮発性溶媒による高分子電解質の希釈および含浸後の溶媒除去操作等を単独あるいは併用して用いてもよい。

【0035】また、本発明の高分子電解質複合膜を製造する際に、高分子電解質中に通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できることは自明である。また、本発明の高分子電解質複合膜を製造する際に、高分子電解質中に鎖延長剤、ゲル化剤等を添加しておき充填後に鎖延長反応、ゲル化反応することも可能である。

【0036】また、本発明の高分子電解質複合膜に用いる高分子電解質には、実質的に有機溶剤を含まないが、安全性を確保できる範囲において有機溶剤を添加してもよい。該有機溶剤の例としては、電池に用いられる非水系電解液が挙げられる。

【0037】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各物性の測定条件は次の通りである。

【0038】(1) 固有粘度

本発明において固有粘度とは、次の測定方法によるものである。即ち、96～98%硫酸100mlにパラアミド重合体0.5gを溶解した溶液及び96～98%硫酸について、それぞれ毛细管粘度計により30℃にて流動時間を測定し、求められた流動時間の比から次式により固有粘度を求めた。

固有粘度 = $\ln(T/T_0) / C$ [単位: dl/g]

ここでT及びT₀はそれぞれパラアミド硫酸溶液及び硫酸の流動時間であり、Cはパラアミド硫酸溶液中のパラアミド濃度(g/dl)を示す。

【0039】(2) 空隙率

膜を正形状に切り取り(一辺の長さL:cm)、重量(W:g)、厚み(D:cm)を測定した。パラアミドの真比重を1.45g/cm³と仮定して、次式により空隙率(体積%)を求めた。

空隙率(体積%) = $100 - 100 \times (W / 1.45) / (L^2 \times D)$

【0040】(3) 引張試験

得られた膜からダンベル社製ダンベルカッターにて試験

片を打ち抜き、インストロンジャパン社製インストロン万能引張試験機モデル4301を用い、JISK-7127に準じて引張強度を求めた。

【0041】(4) イオン伝導度

アルゴン雰囲気下、高分子電解質複合膜片を直径18mmの白金電極板2枚で挟み、伝導度測定用密閉型セルに組んだ。セルを恒温槽に入れ、-20℃～60℃まで温度を変化させながら複素インピーダンスの周波数特性を測定し、抵抗値を求めイオン伝導度を算出した。

10 【0042】実施例1

(1) ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の重合
攪拌翼、温度計、窒素流入管及び粉体添加口を有する5リットルのセパラブルフラスコを使用してポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)(以下、PPTAということがある。)の重合を行った。フラスコを十分乾燥し、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPということがある。)4200gを仕込み、200℃で2時間乾燥した塩化カルシウム272.7gを添加して100℃に昇温した。塩化カルシウムが完全に溶解した後室温に戻して、パラフェニレンジアミン(以下、PPDということがある。)132.9gを添加し完全に溶解させた。この溶液を20±2℃に保ったまま、テレフタル酸ジクロライド(以下、TPCということがある。)243.3gを10分割して約5分おきに添加した。その後溶液を20±2℃に保ったまま1時間熟成し、気泡を抜くため減圧下30分攪拌した。得られた重合液(重合体ドープ)は光学的異方性を示した。一部をサンプリングして水で再沈してポリマーとして取り出し、得られたPPTAの固有粘度を測定したところ1.98dl/gであった。

30

【0043】(2) PPTA溶液の調製

上記(1)の重合液100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、塩化カルシウムを溶解させたNMP溶液を徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.0重量%で、塩化カルシウムがPPTAのアミド基(重合時の仕込みPPD量よりの計算値)に対し4倍モルのPPTA溶液を調製した。

【0044】(3) 多孔質膜の調製(高温析出法)

上記(2)で調製したPPTA溶液をガラス板上にテスター産業株式会社製バーコーターにより膜状に形成し(膜厚0.60mm)、直ちに、60℃の加熱オープンに約20分間保持した。この間に、PPTAが析出して膜は白濁した。この膜をイオン交換水に浸漬した。数分後に、膜はガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら、この膜を約1時間浸漬した後、直径11cmの円形濾紙上に取り出した。膜を乾いた濾紙に移し換え、濾紙で挟んだまま円形枠に固定し120℃で2時間乾燥した。得られた膜は厚みが11.4μmで空隙率は45%であった。走査型電子顕微鏡で膜を観察したところ、約

0.1 μm 以下のフィブリル状PPTA繊維からなる、多数の空隙を有する多孔質膜であった。

【0045】(4) 高分子電解質複合膜の調製

80℃において24時間真空加熱乾燥した分子量が250のポリエチレンオキシドジメチルエーテル(独国メルク社製)8gに、2gの LiBF_4 を添加し、アルゴン雰囲気下80℃にて2時間攪拌して LiBF_4 を完全に溶解し高分子電解質を調製した。2cm角に切り出した上記

(3)で得られた多孔質膜を80℃にて該高分子電解質に浸漬し、加熱を停止して一晩放置することで高分子電解質が孔内に充填された複合膜を調製した。該複合膜のイオン伝導度の温度依存性を表1に示す。該複合膜は、30℃において $7.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の高いイオン伝導度を示した。

【0046】実施例2

分子量が500のポリエチレンオキシドジメチルエーテル(独国メルク社製)を用いた以外は実施例1(4)と同様にして調製した高分子電解質複合膜のイオン伝導度の温度依存性を表1に示す。該複合膜は、30℃において $3.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の高いイオン伝導度を示した。

【0047】実施例3

(1) パラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜の調製(凝固液浸漬法)

実施例1(2)で調製したPPTA溶液をガラス板上にテスター産業株式会社製パーコーターにより膜状に形成し(膜厚0.35mm)、10%のNMPを含むイオン交換水に浸漬した。数分後に膜状物はガラス板から剥離した。イオン交換水を流しながら、この膜状物を約1時間浸漬した。次に、水中より膜状物を取り出し、遊離水をふき取ったあと濾紙にはさみ、さらにガラスクロスにはさんだ。該膜状物を濾紙とガラスクロスではさんだ状態で、アルミ板に乗せその上にナイロンフィルムを被せ、ナイロンフィルムとアルミ板とをガムでシールして、減圧のための導管をつけた。全体を熱オープンに入れ120℃で減圧しながら該膜状物を乾燥した。得られた膜は厚みが15.1 μm で、空隙率は62.3%あり、強度は6.3 kg/mm^2 であった。また、走査型電子顕微鏡で観察したところ、得られた多孔質膜のガラス板側は約0.1 μm のフィブリル状PPTA繊維からなる多数の空隙を有していた。反対側は10~30nmの孔が無数に空いた形態であった。

【0048】(2) 高分子電解質複合膜の調製

上記(1)で得られた多孔質膜を用いた以外は実施例1(4)と同様の方法により高分子電解質複合膜を調製した。該高分子電解質複合膜のイオン伝導度の温度依存性を表1に示す。該複合膜は、30℃において $4.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の高いイオン伝導度を示した。

【0049】(3) 高分子電解質複合膜の電池評価

コバルト酸リチウム粉末、炭素質導電材粉末およびポリフッ化ビニリデンを重量比87:10:3で混合したペースト(N-メチルピロリドン溶媒)を20 μm のアルミニウム箔に塗布し、乾燥、プレスして厚さ90 μm の正極シートを作製した。負極は1mm厚のリチウムシートを用いた。高分子電解質複合膜は、実施例1(4)に記載した調製法に準じて、分子量が250の両末端メトキシポリエチレンオキシド10gとプロピレンカーボネート2gの混合溶媒に1.8gの LiPF_6 を溶解し、得られた溶液に1.5cm×2.0cmの上記のパラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜を浸漬することで調製した。電池は、正極面積を2.34 cm^2 とした平板型構造とし、上記で準備したものをアルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、高分子電解質複合膜、正極シートの順に重ねた後、正極にも十分に電解質を含浸させて作製した。作製した電池を、25℃、充電電圧4.3V、放電電圧2.75Vにて充放電したところ放電容量は4.3mAh(放電電流0.154mA)であった。

【0050】(4) 電池の加熱試験

上記の充放電試験後に充電状態にした電池を、150℃、30分間恒温槽にて加熱した後、再び25℃、放電電圧2.75Vにて放電容量を測定したところ、3.8mAh(放電電流0.154mA)で正常に動作した。

【0051】比較例1

パラ配向芳香族ポリアミド多孔質膜の代わりに膜厚25 μm のポリプロピレン製多孔質膜(セラニーズ社製、セルガード#2400)を用いた以外は実施例3(3)と同様にして電池評価を、また実施例3(4)と同様にして加熱試験を行なった。充電電圧4.3V、放電電圧2.75Vで充放電したところ放電容量は4.2mAh(放電電流0.154mA)であったが、150℃、30分間の加熱試験の際には短絡した。加熱試験中にポリプロピレン製多孔質膜が熔融・破断したと思われる。

【0052】

【表1】

13

14

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポリアミドの析出方法		高温 (60 ℃) 析出	高温 (60 ℃) 析出	凝固液にて析出
ポリエチレンオキシド ジメチルエーテルの分子量		250	500	250
イオン 伝導度 (S/cm)	-20 ℃	1.2×10^{-7}	7.0×10^{-8}	8.0×10^{-8}
	-10 ℃	5.8×10^{-7}	3.8×10^{-7}	3.6×10^{-7}
	0 ℃	2.2×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1.4×10^{-6}
	10 ℃	7.7×10^{-6}	5.1×10^{-6}	4.7×10^{-6}
	20 ℃	2.9×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.5×10^{-5}
	30 ℃	7.5×10^{-5}	3.7×10^{-5}	4.1×10^{-5}
	40 ℃	2.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.1×10^{-4}
	50 ℃	5.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}
	60 ℃	1.4×10^{-3}	6.6×10^{-4}	6.3×10^{-4}

【0053】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明におい

て、高温時においても安全に作動する高分子電解質複合膜を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

Z

B

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成15年3月12日(2003. 3. 12)

【公開番号】特開平9-302115

【公開日】平成9年11月25日(1997. 11. 25)

【年通号数】公開特許公報9-3022

【出願番号】特願平8-119293

【国際特許分類第7版】

C08J 5/18 CFG

C08K 3/00

C08L 77/10 KKQ
LQV

H01M 6/18
10/40

【F1】

C08J 5/18 CFG

C08K 3/00

C08L 77/10 KKQ
LQV

H01M 6/18 E
10/40 Z
B

【手続補正書】

【提出日】平成14年12月3日(2002. 12. 3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】パラ配向芳香族ポリアミドが、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)、ポリ(パラベンズアミド)、ポリ(4, 4'-ベンズアニリドテレフタルアミド)、ポリ(パラフェニレン-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド)、ポリ(パラフェニレン-2, 6-ナフタレンジカルボン酸アミド)、ポリ(2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド)、又はパラフェニレンジアミン/2, 6-ジクロロパラフェニレンジアミン/テレフタル酸ジクロライドからなる共重合体であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の高分子電解質複合膜。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明で、パラ配向芳香族ポリアミド(以

下、パラアラミドと呼ぶことがある。)とは、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位(例えば、4, 4'-ビフェニレン、1, 5-ナフタレン、2, 6-ナフタレンなどのような反対方向同軸または平行に延びる配向位)で結合される繰り返し単位から実質的になるものであり、高強度、高弾性率等の優れた機械的特性と、融点・ガラス転移点を有さず、熱分解温度が500℃以上に及ぶこともある高耐熱性の高分子である。具体的には、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)、ポリ(パラベンズアミド)、ポリ(4, 4'-ベンズアニリドテレフタルアミド)、ポリ(パラフェニレン-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド)、ポリ(パラフェニレン-2, 6-ナフタレンジカルボン酸アミド)、ポリ(2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド)、パラフェニレンジアミン/2, 6-ジクロロパラフェニレンジアミン/テレフタル酸ジクロライドからなる共重合体などのパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。その合成法は、例えば特公昭50-8474号公報記載の方法が公知である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】工程（a）においてパラアラミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジアミンを例示すると、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2-メチルパラフェニレンジアミン、2-クロロパラフェニレンジアミン、2, 6-ジクロロパラフェニレ

ンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等を挙げることができる。パラ配向芳香族ジアミンは1種又は2種を混合して縮合重合に供することができる。